

硫和白云石对皖中黄褐土铅形态分布的影响^①

梁丽芹¹, 章力干^{1*}, 周可金², 马成泽¹, 杨晓虎¹

(1 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036; 2 安徽农业大学农学院, 合肥 230036)

摘 要: 通过室内土壤培养试验, 应用连续浸提分组方法, 研究了 S 与白云石用量对黄褐土中重金属 Pb 形态分布的影响。结果表明, 高 S 处理条件下, 土壤 pH 下降, 可交换态 Pb 有升高的趋势; 白云石处理条件下, 土壤 pH 升高, 显著促进了可交换态 Pb 向碳酸盐结合态和铁锰氧化态转化, 这种形态分布与白云石用量无明显关联, S 的添加不足以改变白云石粉对黄褐土中 Pb 形态的影响。

关键词: 硫; 白云石; 铅; 形态; 黄褐土

中图分类号: X132; S143.91

重金属污染已成为全球性环境问题, 尤其是重金属对土壤的污染, 因其隐蔽性、不可逆性和长期性的特点, 对陆生生态系统构成潜在的巨大威胁, 并通过食物链影响人体或动物的健康, 所造成的后果尤为严重^[1]。环境中重金属的毒性不仅与其总量有关, 更大程度上取决于其形态分布, 不同的形态产生不同的环境效应, 直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环^[2]。国内外应用了连续提取法来区分土壤中重金属的形态。目前仍以 Tessier^[3] 的分级方法应用最多, 他们将沉积物或土壤中金属元素的形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态 5 种形态。不同形态的重金属, 其生理活性和毒性有很大差异, 其中水溶态和交换态的活性、毒性最大, 残留态的活性、毒性最小, 而其他结合态活性、毒性居中^[4]。因此在研究土壤中重金属污染危害时, 不仅应注意其总量水平, 还必须重视其各种形态的含量^[5]。

目前, 重金属污染土壤的治理途径有两种^[6]: 一是从土壤中去掉重金属; 二是改变重金属在土壤中的存在形态, 使其固定, 降低其在环境中的迁移性和生物有效性。围绕这两种途径出现了不同的治理措施和方法, 其中化学修复中的无机改良剂措施是常用的改良增产手段。施用包括石灰、煤灰、钢渣、高炉渣等碱性物质或钙镁磷肥、硅肥等碱性肥料以提高土壤 pH, 促进重金属生成硅酸盐、碳酸盐、氢氧化物沉淀, 可降低其有效性^[7]。白云石是碳酸钙和碳酸镁以等分子比结晶的碳酸钙镁 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, 与石灰石性质相

似, 也能有效地提高土壤的 pH。白云石作为土壤改良剂^[8]和新型肥料添加剂已在安徽省的生产实际中推广应用, 但其对重金属污染土壤中重金属行为影响的研究, 目前仍鲜有报道。同时, S 被认为是植物生长发育所需要的四大营养元素之一, 仅次于 N、P、K; S 也是需求量较大的主要元素之一^[9]。而元素 S 是常用的 S 肥品种, 其在土壤中氧化, 能降低土壤 pH, 提高土壤重金属化合物的溶解^[10], 但关于 S 对土壤中重金属的形态分布及其转化影响的报道不多见。同时 S 和白云石配合作为新型缓释肥料的包膜材料也在生产中的应用, 因此探索 S 和白云石配合对土壤中重金属行为的影响也有一定的实际意义。

黄褐土是安徽省有代表性的土壤之一, 该区域经济较为发达, 局部 Pb 污染明显, 并且安徽省黄褐土缺 S 和潜在缺 S 面积较大。鉴于上述因素, 本研究立足于黄褐土中施 S 和白云石的培养试验, 研究其对黄褐土中重金属 Pb 形态的影响。旨在为重金属污染土壤上 S 肥的合理施用和白云石重金属污染土壤治理提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试土壤为采自安徽省肥东县的黄褐土。土样为耕层土壤, 经风干、过 20 目筛备用。其基本理化性状见表 1。实验所用白云石粉末来自安徽青阳, 主要成份为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, 过 80 目筛备用。实验所用 S 为分析纯硫磺。

①基金项目: 国际植物营养研究所 (IPNI) 项目 (Anhui-15) 和安徽省教育厅自然科学研究项目 (2005KJ171) 资助。

* 通讯作者 (zhligan@ahau.edu.cn)

作者简介: 梁丽芹 (1978—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事植物营养与土壤污染调控研究。E-mail: spyllong@mail.ustc.edu.cn

表 1 供试土壤的基本理化性状
Table 1 Physo-chemical properties of experimental soil

pH	有机质 (g/kg)	全 N (g/kg)	碱解 N (mg/kg)	速效 P (mg/kg)	速效 K (mg/kg)	有效 S (mg/kg)	全 Pb (mg/kg)
5.10	10.67	0.86	41.08	11.60	67.50	16.22	19.80

1.2 污染土壤的制备

将分析纯 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 以溶液的形式加入到试验土壤中,充分混合均匀。根据我国土壤重金属环境标准,并结合当地土壤重金属污染情况,使土壤中 Pb 浓度达到 400 mg/kg。加水使土壤含水量为 20%,于 25℃ 培养 3 天后,风干 3 天,如此共进行 3 次干湿交替培养。最后风干,过 20 目筛备用。

1.3 试验设计

采用室内土壤培养实验,分别使用上述制备污染土样设置 9 个处理,添加硫磺(S 代表)和白云石粉(B 代表),具体处理分别记为:CK、S1、S2、B1、B2、S1B1、S1B2、S2B1、S2B2,各重复 3 次。其中 CK 为空白(参照),S1 为添加 S 2 g/kg 土壤,S2 为添加 S 6 g/kg 土壤,B1 为添加白云石粉 5 g/kg 土壤,B2

为添加白云石粉 15 g/kg 土壤。充分混匀后在 25℃ 培养箱中保持 40% 的含水量培养 70 天,然后风干并制成 20 目和 100 目土样,装入塑料自封袋中,置于 -20℃ 冰柜中冷藏备用。

1.4 分析方法

土壤基本理化性质采用土壤常规方法进行分析^[11]。土壤重金属全量分析方法采用 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 三酸消化法^[12]。根据 Tessier^[3] 对土壤中重金属进行形态分级,5 种形态分别为:可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化态、有机结合态和残渣态。并通过对 Tessier 方法^[3,13-15] 的修正(表 2),进行重金属形态分级。重金属全量和各形态含量均采用 WYX-9004 原子吸收光谱仪进行测定。实验中所用的玻璃仪器和聚乙烯塑料瓶皆在硝酸洗液中浸泡 24 h,并用二次蒸馏水冲洗 3 次后使用。试验试剂皆为优级纯。

表 2 实验中采用的连续浸提方法
Table 2 Sequential extraction procedure applied in the experiment

重金属分级	浸提剂	浸提条件	浸提形态
1	1 mol/L MgCl_2	pH = 7.0, (25 ± 0.5)℃	可交换态
2	1 mol/L CH_3COONa	pH = 5.0, (25 ± 0.5)℃	碳酸盐结合态
3	0.04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	pH = 2.0, (96 ± 3)℃	铁锰氧化态
4	0.02 mol/L HNO_3 , 30% H_2O_2	pH = 2.0, (85 ± 2)℃	有机结合态
5	同重金属全量分析		残渣态

1.5 数据统计方法

采用平均值进行有关统计分析,数据处理分别采用 Excel 和 SAS 软件进行分析。

2 结果与讨论

2.1 S 和白云石对土壤 pH 的影响

不同处理对土壤 pH 的影响如表 3 所示,其中 S2 土壤 pH 比 CK 显著降低,S1 与 CK 差异不显著,S2 比 S1 的 pH 也显著降低。表明施 S 可降低黄褐土 pH 值,并且土壤 pH 值与 S 元素用量呈负相关。白云石

及白云石与 S 的复合处理中,pH 比 CK 都有极显著的提高,提高幅度皆在 2.3 以上,这与王文军等^[16]报道相似;白云石的两个水平间及与 S 复合处理之间差异均不显著。这是由于白云石是碳酸钙和碳酸镁以等分子比的结晶碳酸钙镁构成,与石灰石性质相接近,pH 值升高主要由碳酸盐水解反应所致^[17]。

2.2 S 和白云石处理土壤中 Pb 形态的分布

S、白云石处理土壤中的 Pb 的形态分析结果见图 1,表明不同处理的培养条件下,黄褐土中 5 种形态 Pb 的分布表现不同,CK 土壤中 Pb 主要以可交换态形

表 3 不同处理土壤 pH 的变化
Table 3 Changes of soil pH value at the different treatment conditions

处理	CK	S1	S2	B1	B2	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
pH	5.03	4.91	4.42	7.61	7.80	7.51	7.73	7.33	7.57

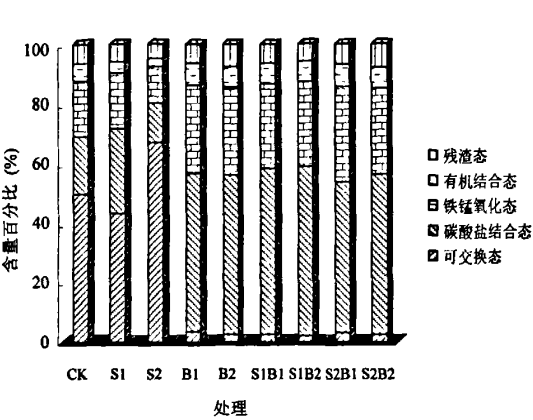


图 1 Pb 形态分布图

Fig 1 Diagram of the distribution of Pb forms

式存在；S1、S2 土壤中 Pb 也主要以可交换态形式存在；而其他处理条件下，Pb 主要以碳酸盐结合态形式存在，其次是铁锰氧化态，可交换态则降低到最少。各处理中残渣态与有机结合态均较低，且残渣态所占比例相对稳定。这可能由于残渣态 Pb 在土壤中相对稳定，在本研究中的外源 Pb 及其老化时间条件下，不易发生形态的转化。

2.3 S 和白云石对土壤中 Pb 形态变化的影响

对不同处理土壤中 5 种形态 Pb 的含量（表 4）分别进行分析。结果显示，S1 和 S2 土壤中 Pb 的 5 种形态与 CK 没有发生显著的变化；S1 与 S2 土壤中 Pb 的形态有所差异，表现为 S2 土壤中 Pb 的可交换态较 S1 高，而碳酸盐结合态和铁锰氧化态较 S1 低。这可能是由于 S 在土壤中发生了氧化还原反应，通过改变土壤 pH 来提高 Pb 的活性。

表 4 土壤中各形态 Pb 的含量 (mg/kg)

Table 4 Pb concentration of various forms in soil

处理	可交换态	碳酸盐结合态	铁锰氧化态	有机结合态	残渣态	总量
CK	205	78.8	76.9	23.8	26.1	411
S1	186	124	78.2	16.6	26.1	431
S2	278	54.5	49.1	10.6	20.9	414
B1	16.9**	227**	128**	31.1*	28.7	432
B2	11.3**	236**	131**	28.7*	33.9	441
S1B1	11.3**	245**	125**	31.1*	28.7	442
S1B2	10.6**	251**	127**	29.9*	26.1	445
S2B1	14.1**	215**	138**	29.9*	31.3	428
S2B2	11.3**	239**	130**	29.9*	36.5	447

注：*，**分别表示各处理与 CK 比较达 $p<0.05$ 和 $p<0.01$ 显著水平，下表同。

B1、B2、S1B1、S1B2、S2B1 和 S2B2 土壤中 Pb 的形态除残渣态以外，其他形态与 CK 相比都发生了显著的变化，其中可交换态、碳酸盐结合态和铁锰氧化态皆发生极显著的变化，可交换态由 CK 中占总形态的 49.97% 依次降低到 3.91%、2.55%、2.55%、2.39%、3.28% 和 2.52%，碳酸盐结合态由 CK 中 19.17% 分别增加到 52.59%、53.57%、55.54%、56.53%、50.23% 和 53.60%，铁锰氧化态由 CK 中 18.70% 分别增加到 29.67%、29.69%、28.39%、28.51%、32.20% 和 29.02%。由此可见，添加白云石的处理使得土壤中可交换态 Pb 含量显著下降。可交换态重金属是对植物最有效的形态，残渣态和有机结合态是对植物有效性较小的两种形态^[18]。因此，在重金属数量一定时，降低土壤中可交换态金属的量就可以降低其对植物的危害^[18-19]。上述结果可能是由于白

云石为含 Ca、Mg 的碳酸盐矿物，属于碱性物质。它一方面可以调节土壤 pH 值，另一方面可以和土壤中物质发生各种反应，有报道称碳酸根可与镉离子生成难溶的碳酸镉，且随 pH 升高，难溶性 Cd 增加^[20]，Pb 表现可能与 Cd 相似。并且白云石在土壤中可将 Pb^{2+} 水解生成 $Pb(OH)^+$ ，而 $Pb(OH)^+$ 在土壤吸附点位上亲和力和明显高于 Pb^{2+} ，同时生成碳酸铅沉淀。在某种程度上，降低了 Pb 在土壤中的活性。因此，添加白云石可以降低重金属 Pb 的活性。这与施用白云石后黄红壤中有效 Fe、Mn、Cu 和 Zn 的含量下降相一致^[16]。所以，添加白云石可以降低重金属 Pb 的活性。

5 种形态的 Pb 在 B1、B2、S1B1、S1B2、S2B1 和 S2B2 处理土壤中差异均不明显。说明不同白云石用量条件下 Pb 的形态不发生显著变化，也表明在白云

石处理条件下, S 不构成对土壤中 Pb 形态的影响。而且这一过程与 pH 值相一致,可能是由于白云石通过改变土壤 pH 来控制 Pb 的形态。由表 5 可知,土壤 pH 对土壤中各形态 Pb 含量有显著的影响。

2.4 pH 与土壤中 Pb 形态的关系

pH 的变化是影响自然界物质迁移和转化的重要因素之一^[21],通常土壤中重金属离子的生物有效性随 pH 的升高而下降^[22-23]。由表 5 可知,土壤中可交换态 Pb 含量与土壤 pH 呈极显著负相关关系;碳酸盐结合

态、铁锰氧化态和有机结合态 Pb 含量与土壤 pH 都呈极显著正相关关系;残渣态 Pb 含量与土壤 pH 呈显著正相关关系。这可能一方面是由于 Pb 在土壤中吸附速率与吸附量随 pH 升高而增加,因为随 pH 升高,土壤表面负电荷增加从而导致表面吸附增加。另一方面可能是由于碳酸铅稳定系数随着 pH 升高而增加,更易生成碳酸铅。所以土壤中可交换态 Pb 减少,而其他形态 Pb 有不同程度的提高。这也进一步表明 pH 升高是白云石改变土壤中 Pb 形态的主要原因之一。

表 5 土壤 pH (X) 与各形态 Pb (Y) 含量的回归分析
Table 5 Regression analysis between soil pH value and Pb concentration in different Pb forms

Pb 形态	回归方程	相关系数	决定系数
可交换态	$Y=584.070-75.312X$	-0.988**	0.976
碳酸盐结合态	$Y=-171.113+53.616X$	0.978**	0.957
铁锰氧化态	$Y=-37.608+22.058X$	0.973**	0.947
有机结合态	$Y=-6.104+4.779X$	0.921**	0.848
残渣态	$Y=12.810+2.386X$	0.719*	0.518

3 结论

(1) 黄褐土 pH 易受白云石与 S 的影响。表现为:白云石可显著提高土壤 pH,并且与本试验中的用量无关。而 S 可降低土壤 pH,并且随施 S 量的增加, pH 下降更为明显;且在白云石处理条件下, S 不能影响白云石对土壤 pH 的改变。

(2) 高 S 可使黄褐土重金属 Pb 向活性高的形态转化,导致土壤中 Pb 可交换态的提高。

(3) 白云石可能通过提高黄褐土 pH 的形式使重金属 Pb 向活性低的形态转化,并且这一过程不受施 S 因素的影响。表现为:白云石和白云石与 S 复合处理的条件下,可交换态的 Pb 明显下降;而碳酸盐结合态和铁锰氧化态有提高的趋势。土壤中残渣态重金属相对稳定,在所有处理中残渣态 Pb 皆无明显变化。

参考文献:

[1] 李波, 青长乐, 周正, 周正宾. 肥料中氮磷和有机质对土壤重金属行为的影响及在土壤治污中的应用. 农业环境保护, 2000, 19(6): 375-377

[2] 刘清, 王子健, 汤鸿霄. 重金属形态与生物毒性及生物有效性关系的研究进展. 环境科学, 1996, 17(1): 89-92

[3] Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851

[4] 李天杰. 土壤环境学. 北京: 高等教育出版社, 1995: 105

[5] 李俊莉, 宋华明. 土壤理化性质对重金属行为的影响分析. 环

境科学动态, 2003, 1(1): 24-26

[6] 顾继光, 林秋奇, 胡初, 诸葛玉平, 周启星. 土壤-植物系统中重金属污染的治理途径及其研究展望. 土壤通报, 2005, 36(1): 128-133

[7] 陈晓婷, 连丰. 无机改良材料对重金属形态及生物有效性的影响. 福建环境, 2003, 20(1): 39-41

[8] 朱宏斌, 王允青, 武际, 王文军, 郭熙盛. 酸性黄红壤上施用白云石的作物产量效应和经济效益评价. 土壤肥料, 2003(5): 17-20

[9] 何念祖. 植物营养原理. 上海: 上海科技出版社, 1987: 202-210

[10] 陈怀满. 土壤中化学物质的行为与环境质量. 北京: 科学出版社, 2002: 283-307

[11] 鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2000

[12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 487-489

[13] 王新, 周启星. 外源镉铅铜锌在土壤中形态分布特性及改性剂的影响. 农业环境科学学报, 2003, 22(5): 541-545

[14] 冯素萍, 梁亮, 朱英, 邹晓东, 张晓东. 河流底泥沉积物的形态分析(II)—Tessier 形态分类法. 山东大学学报(理学版), 2004, 39(6): 101-104

[15] 朱燕婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤中金属元素的五个组分的连续提取法. 土壤, 1989, 21(3): 163-166

[16] 王文军, 郭熙盛, 武际, 朱宏斌. 施用白云石对酸性黄红壤作物产量及化学性质的影响. 土壤通报, 2006, 37(4): 723-726

[17] 刘世全, 张世熔, 伍钧, 庞学勇, 袁大刚. 土壤 pH 与碳酸钙含

- 量的关系. 土壤, 2002, 34 (5): 279-283
- [18] 夏运生, 王凯荣, 张格丽. 土壤 Cd 生物毒性的影响因素研究进展. 农业环境保护, 2002, 21 (3): 272-275
- [19] 张青, 李菊梅, 徐明岗, 宋正国, 周世伟. 改良剂对复合污染红壤中镉锌有效性的影响及机理. 农村环境科学学报, 2006, 25 (4): 861-865
- [20] 丁疆华, 温琰茂, 舒强. 土壤环境中镉、锌形态转化的探讨. 城市环境与城市生态, 2001, 14 (2): 47-49
- [21] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响. 环境科学学报, 1999, 19 (1): 81-86
- [22] 徐明岗, 李菊梅, 张青. pH对黄棕壤重金属解吸特征的影响. 生态环境, 2004, 13 (3): 312-315
- [23] Naidu R, Bolan NS, Kookana RS, Tiller KG. Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science*, 1994, 45: 419-429

Effect of Sulphur and Dolomite on Fractional Distribution of Pb in Yellow-Cinnamon Soils of Middle Anhui Province

LIANG Li-qin¹, ZHANG Li-gan¹, ZHOU Ke-jin², MA Cheng-ze¹, YANG Xiao-hu¹

(1 *School of Resources & Environmental Science, Anhui Agricultural University, Hefei. 230036, China;*

2 *School of Agronomy, Anhui Agricultural University, Hefei. 230036, China)*

Abstract: Effect of the applied amount of sulphur and dolomite on Pb form distribution in yellow-cinnamon soil was investigated by indoor incubation experiment with the sequential extraction method. The results showed that the content of exchangeable Pb trended to increase with a single high sulphur treatment; soil pH value increased when treated with dolomite, which significantly promoted Pb transformed from the exchangeable form to the carbonate bond and the Fe/Mn oxides bond forms, moreover, it was hard to change this trend by either application of a single sulphur element or increasing the applied amount of dolomite in the studied range.

Key words: Sulphur, Dolomite, Pb, Form, Yellow-cinnamon soil